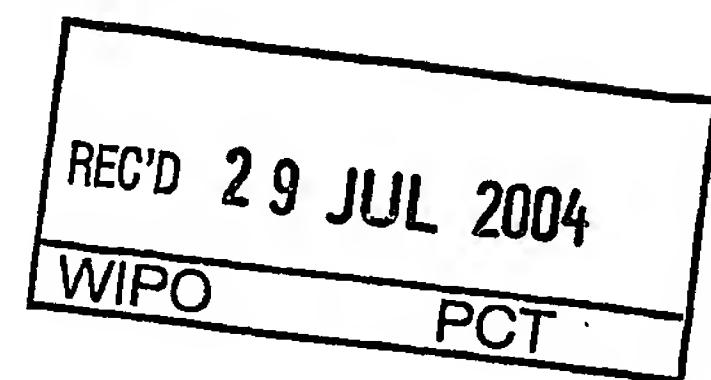


P01/DE 2004 / UU 1171

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



DE 04/1171

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 25 520.6

Anmeldetag: 05. Juni 2003

Anmelder/Inhaber: JENOPTIK Automatisierungstechnik GmbH,
07745 Jena/DE

Erstanmelder: Thüringisches Institut für Textil- und
Kunststoff-Forschung eV, 07407 Rudolstadt/DE

Bezeichnung: Verfahren zur strukturierten Metallisierung von poly-
meren Trägermaterialien

IPC: C 23 C, H 05 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. Juni 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Remus

BEST AVAILABLE COPY



[Patentanmeldung]

[Bezeichnung der Erfindung:]

Verfahren zur strukturierten Metallisierung von polymeren
5 Trägermaterialien

[Beschreibung]

Die Erfindung betrifft eine Methode zur strukturierten Metallisierung von Polymermaterialen eines nichtleitfähigen Polymerträgers zur Herstellung von leitfähigen Strukturen für mikroelektronische Anwendungen. Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst eine geeignete Vorbehandlung des polymeren Trägermaterials; die Beschichtung mit einer optisch aktivierbaren Schicht, welche durch eine Schleuderbeschichtung (Spin-coating), ein Rakelprozeß, ein Besprühen, eine Drucktechnik oder Tauchen oder ein anderes geeignetes Verfahren erfolgen kann, die selektive ultraviolette Laserbestrahlung und die sich anschließende haftfeste Metallisierung im Bereich der herzustellenden leitfähigen Strukturen.

[Stand der Technik]

Bekannt ist gemäß Artikel „VUV synchroton radiation processing of thin palladium acetate spin-on films for metallic surface patterning“ aus V.46 (1999), S. 153-157 Applied Surface Science, dass ein dünner Palladium-Acetat-Film zur Ablagerung von Palladium durch Lasereinwirkung und nachfolgende stromloser Beschichtung mit Kupfer verwendet werden kann. Dieser so genannte Palladiumablagerungsprozeß kann unter Nutzung verschiedener Lichtquellen durchgeführt werden. Es wird jedoch nicht möglich eine ausreichende Haftung der abgelagerten metallischen Leitungsbahn erzielt.

- Im Artikel „LAD - ein neuer laserunterstützter Beschichtungsprozess für feine Leitermetallisierung“ Nr. 10, V81 (1990) „Galvanotechnik“ wurde gefunden, dass bei der beschriebenen Methode (Nutzung eines dünnen Filmes aus Palladiumacetatlösung und nachfolgende Belichtung mit Excimerlaser bei $\lambda=248$ nm und nachfolgende stromlose Metallisierung) es nicht möglich ist, ausreichende Haftung der abgelagerten metallischen Leitungsbahnen zu erzielen.
- 5 10 Im EP 0965656 A1 ist eine Methode zur Herstellung einer Oberflächenaktivierung mit einer Palladiumverbindung, welche eine photolabile Gruppe als Liganden enthält, auf einem Substrat beschrieben, welches aus einem Aluminiumoxid (Keramik)-Wafer mit einer Oberflächenrauhigkeit von $0,8 \mu\text{m}$ besteht. Diese Verbindung ist photochemisch aktiv, so dass sie sich auf dem Metall zersetzt, wenn sie UV-Strahlung geeigneter Wellenlänge ausgesetzt wird. Die Nutzung eines Substrates mit dieser Rauigkeit gewährleistet eine gute Haftung des stromlos abgeschiedenen Kupfers und ist deshalb für andere 15 20 Materialen nur beschränkt anwendbar.

DE 4124686 A1 offenbart einen Prozess auf einem Trägermaterial unter Nutzung von Laserstrahlungsenergie, in welchem Kupfer aus der Gasphase, welche einen organischen Cu-Metallkomplex enthält, abgeschieden wird. Nachteil dieser 25 Methode ist, dass die strukturierte Abscheidung von Kupfer in einer Vakuumkammer unter Inertgasatmosphäre durchgeführt werden muß. Die hohen Kosten für Apparate und technischen Arbeitsaufwand sind ein Hindernis für eine ausgedehnte Nutzung 30 dieser Methode innerhalb üblicher Produktionsabläufe.

Im US 6319564 B1 ist eine Methode zur Herstellung leitfähiger Strukturen auf einem nichtleitfähigem Trägermaterial beschrieben. Der Schwermetallkomplex wird aufgebracht auf die

gesamte mikroporöse Oberfläche des Trägermaterials und bedeckt die Oberfläche des Trägermaterials im Bereich der leitfähigen Strukturen. Die leitfähigen Strukturen sind gemäß dieser Erfindung leichter herzustellen als herkömmliche 5 leitfähige Strukturen. Aber die Anwendung dieser Methode ist auf mikroporöse Oberflächen begrenzt.

[Aufgabe der Erfindung]

- Ausgehend vom Stand der Technik ist es Aufgabe der Erfindung 10 ein Verfahren zur selektiven Metallisierung von polymeren Trägermaterialien zu entwickeln, welche eine verbesserte Haftung der abgelagerten metallischen Leitungsbahnen gewährleistet, die zugleich kostengünstig ist und damit ausgedehnt genutzt werden kann.
- 15 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass eine selektive Oberflächenaktivierung des polymeren Trägermaterials (Substrat) mittels Lasertechnik und einer Maske und die Metallisierung in einem strömlosen Metallisierungsschritt zur Herstellung von leitfähigen Strukturen für elektronische 20 Anwendungen in der Art durchgeführt wird, dass a) eine chemische oder physikalisch, thermische Vorbehandlung des Substrates zur Aufrauhung und optimalen Haftung des stromlos aufzubringenden Kupfers erfolgt,
- b) das Beschichten einer oberflächenaktivierbaren Verbindung, 25 welche einen nichtleitenden organischen Schwermetallkomplex enthält auf das Substrat vorgenommen wird,
- c) eine Bestrahlung der oberflächenaktivierbaren Verbindung mit UV-Laser, um die Oberflächenaktivierung herzustellen, erfolgt
- 30 d) der nicht bestrahlte Film auf dem polymeren Trägermaterial mit einem organischen Lösungsmittel, zum Beispiel Tetrahydrofuran (THF), entfernt wird und
- e) die stromlose Metall-Beschichtung (z.B. Cu) erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren der selektiven Oberflächenmetallisierung von Trägermaterialen erfolgt unter Verwendung organometallischer Verbindungen und einer UV-Laser Anregung, um diese Aktivierung auf den zu metallisierenden Flächen zu erreichen, oder eine Aktivierung der Oberfläche durch Wärmebehandlung und die nachfolgende stromlose Metallisierung. Die Beschichtung nach b) kann eine Schleuderbeschichtung (Spin-coating), eine Rakeletechnik, ein Besprühen, eine Drucktechnik, Tauchen oder ein anderes geeignetes Verfahren sein kann.

Die oberflächenaktivierbare Verbindung hat die Aufgabe, eine Oberfläche für die Aktivierung durch Strahlung und die anschließende stromlose Metallisierung mit einem gewünschten leitfähigen Material aufzubereiten. Die aktivierten Bereiche werden durch einen stromlosen Metallisierungsprozeß mit einer haftfesten Metallisierung versehen. Für die Anwendung in elektrischen Schaltkreisen kommen für die Herstellung der feinen leitfähigen Strukturen auf nicht-leitfähigen polymeren Trägermaterialien, wie Polyester, Polyimid, Polyamid, PMMA, ABS, Polycarbonat sowie Mischungen dieser mit anderen Polymeren zum Einsatz. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung der feinen leitfähigen Strukturen bei nur geringen Belichtungszeiten und ist einfach und bequem in der Anwendung.

Polyimidfilm, als Beispiel für ein dielektrisches Substrat, weist Schwierigkeiten bei der Erzielung hoher Haftung zu Metallfilmen auf, die aus der Lösung abgeschieden werden. Jedoch ist dieses Material sehr interessant als Isolierungsschicht bei der Herstellung von Chips und Chipträgern, da es gute Verarbeitbarkeit und ausgezeichnete Materialeigenschaften, wie eine niedrige Dielektrizitätskonstante, hohe thermische Stabilität, geringe Wärmeausdehnung und gute mechanische Eigenschaften aufweist.

Der Prozeß der Vorbehandlung des Substrates mit glatter Oberfläche ist ein bedeutender Faktor zur Erzielung einer hohen Metall-Polyimid-Haftung. Das Substrat ist entsprechend seines Materials und seiner Oberflächenbeschaffenheit in an sich bekannter Weise zum Zwecke einer optimalen Rauigkeit der Oberfläche vorzubehandeln. Leichtes Ätzen des Polyimides in verdünnter Salzsäurelösung führt zu morphologischen Veränderungen nur an der Oberfläche des Substrates und unterstützt die Adhäsion. In der der Erfindung zugrundeliegenden Methode zur Metallisierung des Polymers und Herstellung feiner Leiterstrukturen, wird ein nichtleitfähiger Schwermetallkomplex als organische Schwermetallverbindung, welche auf dem Substrat aufzutragen ist, genutzt. Die oberflächenaktivierbare Verbindung ist vorzugsweise ein Organometall auf Basis Palladium, Platin, Gold oder Silber. Es wurde herausgefunden, dass solche Schwermetallkomplexe gut geeignet sind für die Herstellung feiner Strukturen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Die oberflächenaktivierbare Verbindung ist photochemisch aktiv und reduziert bei ultravioletter Bestrahlung geeigneter Wellenlänge die Kationen des Metalls, welches die stromlose Metallisierung und bei Raumtemperatur initiiert. Aber sie reduziert nicht ohne UV-Bestrahlung. Durch die Excimerlaserbestrahlung werden Metallligandenbindungen geschwächt, was die nachfolgende Spaltung oder den Abbau der Verbindung zum Metall im Bereich der zu erzeugenden leitfähigen Strukturen ermöglicht. Es wird angenommen, dass die bestrahlten Flächen der Precursor-Schicht durch die Zugabe von Maleinsäureanhydrid ein Netzwerk bilden in Form einer Polymerbeschichtung, in die Palladiumkerne eingebaut sind.

Es ist möglich, diese Aktivierung der entsprechenden Polymerträgermaterialoberfläche auch durch Erwärmung des Komplexes durchzuführen.

Bei einer besonders bevorzugten Methode ist die oberflächenaktivierende Verbindung eine organometallische Verbindung mit Palladium als Metall, die Bestrahlung erfolgt mit einem Excimerlaser bei einer Wellenlänge von 248 nm und das nachfolgend stromlos abgeschiedene Metall ist Kupfer. Die Oberflächenaktivierung kann unter normalen atmosphärischem Luftdruck durchgeführt werden.

Im Rahmen der Erfindung wird zur selektiven Bestrahlung und zum Abspalten des Schwermetallkerns vom Metallkomplex nur in den mit Kupfer zu beschichtenden Bereichen vorzugsweise eine Maske benutzt. Diese kann ein transparent monolithisches Substrat sein, welches partiell mit einem opaken, lichtundurchlässigen Überzug beschichtet ist. Der Überzug kann in den Bereichen, die nicht der Strahlung ausgesetzt sein sollen und Kontakt mit dem beschichteten Substrat haben können, ein Metall sein.

Die Maske kann in geeigneter Weise Quarz oder ein anderes Material sein, welches transparent für 248 nm ist und mit Chrom beschichtet werden kann.

Entsprechend einer bevorzugten Darstellung reagiert Palladiumdiacetat in Lösung mit einem organischen Komplexbildner, um einen Palladiumkomplex zu bilden. Darauf weist eine Verschiebung im spektralen Absorptionsband hin, als Resultat eines Ladungstransfers vom Liganden zum Metall. Es ist bekannt, dass stabile polyfunktionelle Chelatbildner mit mehreren Ligandatomen wie N, O, P, ebenso wie entsprechende Kohlenstoff - oder organische Gruppen als organische Komplexbildner verwendet werden. In der vorliegenden Erfindung ist ein Melaminharz aus verätherten Melamin/Formaldehydharz der organische Komplexbildner.

Typischerweise wird die oberflächenaktivierbare Verbindung in Lösung, im Fall des Palladiumkomplexes vorzugsweise in Tetrahydrofuran, auf einem vorbehandelten Trägermaterial bei einer glatten Oberfläche oder auf einem anderen Trägermaterial mit

- rauer oder poröser Oberfläche angewendet. In diesem Fall kann es z.B. ein Polyimidfilm Kapton® 500H oder ein Polyesterfilm mit rauher Oberfläche (mittlere Rauhigkeit 0,7 µm) sein. Für die nachfolgende Metallisierung des Trägermaterials mit glatter Oberfläche ist eine Vorbehandlung von Vorteil, um die Sicherung einer ausreichenden Haftung der Leitungsbahnen zu gewährleisten.
- Die Laser-UV-Bestrahlung, z.B. mit Excimerlaser, mit kurzen Wellenlängen ermöglicht sehr feine, scharfe Strukturen mit Metallisierungskeimen. Die Metallisierung findet ohne wildes Wachstum unter Ausbildung sehr scharfer Konturen der Leiterbahnen statt. Die Anwendung von UV-Strahlung bewirkt das Aufbrechen des organischen Schwermetallkomplexes.
- Das dieser Erfindung zugrunde liegende Verfahren kann angewendet werden zur Herstellung von dreidimensionalen Leiterplattenstrukturen.

[Beispiele]

Beispiel 1

Eine geeignete Menge des Polyimidfilms Kapton® 500H wird in 10%-ige Salzsäure gegeben und 10-15 min bei höheren Temperaturen gehalten (ggf. gekocht). Nach dem Waschen mit destilliertem Wasser und Trocknen an Luft sind die Substrate für den nächsten Schritt vorbereitet. Die Zwischenlagerung der Substrate bis zum nächsten Arbeitsgang ist bis zu 1 Monat möglich. Ein Polyesterfilm mit rauher Oberfläche (mittlere Rauhigkeit 0,7 µm) oder andere Trägermaterialien mit poröser Oberfläche benötigen diese Vorbehandlung nicht.

0,8 - 2,0 Gewichtsanteile vorzugsweise 1,0 - 1,3 Gewichtsanteile Palladiumdiacetat werden in 80 Gewichtsanteilen Tetrahydrofuran gelöst und 0,5 - 1,5 Gewichtsanteile vorzugsweise 1,0 - 1,2 Gewichtsanteile des organischen Komplexbildners Melaminharz aus verätherten Melamin/Formaldehydharzen werden

einfach in 20 Masseteilen Tetrahydrofuran gelöst. Beide Lösungen werden dann gemischt und 0,2 - 0,5 Gewichtsanteile Maleinsäureanhydrid werden zugeben. Die Mischung ist zur Weiterverarbeitung bereit. Die entstandene Palladiumkomplex-
5 lösung wird auf ein Substrat mit einer Drehzahl von 1500 min⁻¹ aufgeschleudert, um eine Schicht von 80 - 100 nm Dicke herzustellen.

Die erhaltenen Proben werden durch eine Maske mit einem KrF-Excimerlaser bei einer Wellenlänge von 248 nm bestrahlt. Die
10 in dieser Weise aktivierte Oberfläche kann direkt zur stromlosen Kupfermetallisierung verwendet werden. Es kann jedoch auch nötig sein, die Oberfläche durch Waschen von Rückständen nicht bestrahlten Films unter fließendem Tetrahydrofuran für 1 min zu reinigen.

15 Als nächstes werden die beschichteten und selektiv bestrahlten Proben für 2 - 10 min in eine MACDermid XD-6157-T Kupferlösung gegeben. Danach werden die Substrate unter fließendem deionisiertem Wasser gespült, um die verbleibende Kupferbad-Lösung zu entfernen und dann bei 80° in inerter Atmosphäre
20 fast eine Stunde getrocknet. Es wurde so eine 600 nm dicke Kupferschicht in den selektiv bestrahlten Bereichen ausgebildet. Der Tape-Test nach DIN EN ISO 2409 verlief für die aufgebrachte Kupferstruktur erfolgreich, d.h. es wurde eine
25 gute Haftung der Metallstruktur auf dem Substrat nachgewiesen.

Beispiel 2

Falls notwendig kann man die Aktivierung der Polymerträgermaterialoberfläche auch durch Erwärmung des Komplexes durchführen.
30

Eine geeignete Menge des PMMA Trägermaterials wird bei 80°C 10 Minuten erhitzt. Danach kann eine oberflächenaktivierbare Verbindung (=Precursor) auf das Substrat, wie im Beispiel 1, aufgebracht werden. Im darauf folgenden Schritt wird die

Verbindung bei 130°C 40 Minuten erwärmt, um die Oberflächenaktivierung herzustellen. Dann kann die weitere stromlose, chemische Behandlung analog Beispiel 1 erfolgen. Es wurde so eine bis zu 500 nm dicke Kupferschicht ausgebildet. Der Tape-
5 Test nach DIN EN ISO 2409 verlief für die aufgebrachte Kupferstruktur erfolgreich.

[Patentansprüche]

1. Verfahren zur strukturierten Metallisierung von polymeren Trägermaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass
 - a) - eine Vorbehandlung zur Aufrauhung des polymeren Trägermaterials mit glatter Oberfläche erfolgt;
 - b) eine oberflächenaktivierbare Verbindung, welche einen nichtleitenden organischen Schwermetallkomplex enthält, auf das polymere Trägermaterial mittels geeigneter Beschichtung aufgebracht wird;
 - c) die oberflächenaktivierbare Verbindung mit UV-Strahlung bestrahlt wird,
 - d) eine anschließende Metallisierung der Bereiche der Leiterstrukturen durch chemische Reduktion durchgeführt wird und
 - e) die stromlose Metall-Beschichtung erfolgt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorbehandlung des Substrates durch Ätzen der Polymersubstratoberfläche (Trägermaterial) bis zur einer verfahrensbedingt ausreichenden Haftung erfolgt.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Ätzlösung in Wasser verdünnte Salzsäurelösung ist.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 1 , dadurch gekennzeichnet, dass der Ätzprozeß durch Erhitzen stattfindet.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das polymere Trägermaterial Polyester, Polyimid, Polyamid, PMMA, ABS, Polycarbonat oder einer Mischung mit anderen Polymeren ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei als polymeres Trägermaterial Polyimid verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die oberflächenaktivierbare Verbindung ein organischer Schwermetallkomplex ist.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Schwermetallkomplex Palladium, Platin, Gold und/oder Silber enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet,
10 dass der Schwermetallkomplex ein Palladiumkomplex ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Palladiumkomplex durch Reaktion von Palladiumsalz in Lösung mit einem organischen Komplexbildner erhalten wird
15
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Komplexbildner ein Melaminharz, hergestellt aus veräthertem Melamin/Formaldehydharz ist.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Palladiumsalz Palladiumdiacetat ist.
13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der nichtleitende organische Schwermetallkomplex in
25 einem Lösungsmittel gelöst ist und auf dem Substrat in Form einer Flüssigkeit angewendet wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel Tetrahydrofuran ist.
30
15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenaktivierung durch Excimerlaserbestrahlung bei einer Wellenlänge von 248 nm stattfindet.

16. Verfahren nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestrahlung durch eine Maske erfolgt, welche so strukturiert ist, dass die nicht zu aktivierenden Stellen der oberflächenaktivierenden Verbindung bedeckt sind

5

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Maske auf der Seite, welche in Kontakt mit dem polymeren Trägermaterial ist, einen opaken Überzug hat.

10 18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Maske aus Quarz ist.

19. Verfahren nach Anspruch 16 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der opake Überzug aus Chrom ist.

15

20. Verfahren nach Anspruch 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Entfernung des nichtbestrahlten organischen Schwermetallkomplexes nach der Laserbestrahlung in Tetrahydrofuran vorgenommen wird.

20

[Zusammenfassung]

Die vorliegende Erfindung sieht die Herstellung feiner leitfähiger Strukturen auf nichtleitfähigen Polymeren zur Anwendung in elektrischen Schaltkreisen vor. Die Methode ist ökonomisch, einfach und sicher. Die Erfindung macht es möglich, Leiterbahnen mit Breiten von bis zu 20 µm mit einer hohen Haftung des abgeschiedenen Metalls herzustellen. Die Erfindung beinhaltet außerdem den vorher notwendigen, milden Prozeß der chemischen Vorbehandlung von Polyimid zur Erzielung einer hoher Haftung des abgeschiedenen Metalls, ohne die elektrischen Parameter und die Materialeigenschaften des Substrates zu beeinflussen. Alle chemische Komponenten des technologischen Prozesses sind käuflich und haben kaum schädlichen Einfluß auf die Umwelt.

Die in der vorliegenden Erfindung beschriebene Methode ermöglicht einen festgelegten technologischen Prozeß in einigen Stufen, wobei jede Stufe nacheinander abgearbeitet werden muß (Vorbehandlung des polymeren Trägermaterials, Beschichtung einer oberflächenaktivierbaren Verbindung, selektive Laserbestrahlung, stromlose Metallisierung).

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.